

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C07C 37/20, 39/16	A1	(11) 国際公開番号 WO00/61532 (43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02375 (22) 国際出願日 2000年4月12日(12.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/105472 1999年4月13日(13.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0014 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 猿渡鉄也(SARUWATARI, Tetsuya)[JP/JP] 〒745-8691 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi, (JP) (74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)		(81) 指定国 BR, CN, DE, ID, IL, IN, JP, KR, SG, US 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF BISPHENOL A (54)発明の名称 ビスフェノールAの製造方法 (57) Abstract A process for the preparation of bisphenol A which permits the prolongation of service life of an acid-type ion exchange resin used as the catalyst. Specifically, a process for the preparation of bisphenol A which comprises reacting phenol with acetone by using an acid-type ion exchange resin as catalyst as well as an alkylmercaptan as promoter, wherein three or more reactors arranged in series are used, and the whole of the phenol, the whole of the alkylmercaptan and part of the acetone are fed into the first reactor, while the rest of the acetone is allotted among all of the second and later reactors.		

(57)要約

触媒として使用する酸型イオン交換樹脂の寿命の延長が可能なビスフェノールAの製造方法を提供する。

酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、直列の3段以上の反応器を用い、フェノールの全量、アルキルメルカプタンの全量、及びアセトンの一部を第一の反応器に供給し、残りのアセトンを分割して第二以降の全ての反応器に供給するビスフェノールAの製造方法である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CJ	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ビスフェノール A の製造方法

技術分野

本発明は、触媒として使用する酸型イオン交換樹脂の寿命の延長が可能なビスフェノール A の製造方法に関する。

背景技術

ビスフェノール A [すなわち、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン] は、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂などのエンジニアリングプラスチックの原料、あるいはエポキシ樹脂などの原料として重要な化合物である。近年、これらの樹脂の生産量の増加に伴い、ビスフェノール A の需要は増大する傾向にある。

ビスフェノール A は、酸型イオン交換樹脂触媒及びアルキルメルカプタンなどの硫黄化合物助触媒の存在下、アセトンと過剰のフェノールとを反応させることにより製造されることは知られている。この反応の際、酸型イオン交換樹脂触媒は経時的に劣化する。その主な原因はアセトン由来の重質物であると考えられる。劣化は、反応器の入り口側から始まる。その劣化速度は速いため、過剰な触媒を反応器に充填することにより長期の連続運転を確保している。触媒が劣化してきた時、ビスフェノール A の生産量を維持する（すなわち、フェノール転化率を維持する）ためには、反応器に供給するアセトンを経時的に増やす必要がある。未反応アセトンは蒸留により反応混合物から回収する必要があるため、増加させることのできるアセトン量は蒸留設備の能力により制限される。即ち、蒸留設備の能力に限界がきた時点で

新しい触媒に交換するわけである。したがって、反応条件を適正にコントロールし、触媒をできるだけ長期間使用することは、触媒の交換頻度の抑制につながり製造コストの削減に貢献する。ところで、複数の反応器の採用して反応条件をコントロールする方法が、特開昭54-19952号公報および特開平2-17144号公報に開示されている。

特開昭54-19952号公報には、2つまたはそれ以上の反応器を直列に設置し、カルボニル化合物を各反応器に分割添加することによってイオン交換樹脂触媒の性質又は回収されたフェノールの性質に悪影響を与えることなく残りの反応域流出液中のビスフェノール濃度を実質的に増大できるとする方法が記載されている。しかし、具体的に開示されている方法は、単一の反応器を用いるもので、本発明で達成されるような高度なフェノール転化率は開示されていない。

特開平2-17144号公報には、アルキルメルカプタンを分割して一連の反応器に添加することによって、環状二量体副生物の生成を抑制する方法が記載されている。そして、2つの反応器を使用してビスフェノールAを製造する方法が開示されている。しかし、この開示された方法においては、反応生成物の半分の重量パーセントに達する多量のメチルメルカプタンが使用されるため、高いフェノール転化率が得られる可能性は低く、触媒寿命延長の効果は小さいものと考えられる。

本発明は、上記観点からなされたもので、触媒として使用する酸型イオン交換樹脂の寿命の延長が可能なビスフェノールAの製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者は鋭意研究の結果、直列の３段以上の反応器を用い、フェノールの全量、アルキルメルカプタンの全量、及びアセトンの一部を第一の反応器に供給し、残りのアセトンを分割して第二以降の全ての反応器に供給することにより高いフェノール転化率を維持できることを見出し、本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明は、酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンを反応させてビスフェノールＡを製造する方法において、直列の３段以上の反応器を用い、フェノールの全量、アルキルメルカプタンの全量、及びアセトンの一部を第一の反応器に供給し、残りのアセトンを分割して第二以降の全ての反応器に供給するビスフェノールＡの製造方法を提供するものである。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の方法の反応工程におけるフロー図の一例である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明においてビスフェノールＡは、触媒として酸型イオン交換樹脂を、助触媒としてアルキルメルカプタンを使用し、アセトンと過剰のフェノールとを反応させることにより合成される。

触媒として用いる酸型イオン交換樹脂としては、スルホン酸型陽イオン交換樹脂が好適に用いられる。具体的には、例えば、スルホン化スチレン・ジビニルベンゼンコポリマー、スルホン化架橋スチレンポリマー、フェノールホルムアルデヒドスルホン酸樹脂、ベンゼンホルムアルデヒドスルホン酸樹脂などが挙げられる。これらは単独で

用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

助触媒として用いるアルキルメルカプタンとしては、炭素数1～10のアルキル基を有するメルカプタンが好適である。具体的には、例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、オクチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタンなどを挙げることができる。これらの中で、エチルメルカプタンが特に好ましい。なお、これらのアルキルメルカプタンは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明においては、フェノールとアセトンとを反応させる工程において、直列の3段以上の反応器を用いる。この場合、フェノールの全量、アルキルメルカプタンの全量、及び一部のアセトンを第一の反応器に供給し、残りのアセトンを第二以降の反応器の全てに分割して供給する。すなわち、各反応器に必要なアセトン量を分割して供給する。ただし、本発明の目的を損ねない範囲で、フェノールおよびアルキルメルカプタンの一部を第二以降の反応器に分割供給することもできる。

上記の供給方法の採用により、アセトンに由来する重質物に起因すると思われる触媒の劣化を有利に抑制することができる。この効果は、3段以上の反応器を採用することにより顕著に発現する。

反応器の態様としては特に限定されないが、触媒の粉化防止の観点より、固定床反応器を好適に採用することができる。

反応温度については、60～100℃の範囲が好ましく、65～95℃の範囲が特に好ましい。反応温度が低すぎると、フェノール相が固化することがあり、また、高すぎると、イオン交換樹脂の劣化が大きくなり好ましくない。

全アセトン／メルカプタン（モル比）については、10～25の範囲が好ましい。10未満であると、製品ビスフェノールAの色相が不

安定になる場合があり、また、25を超えると反応速度が遅くなったり、反応選択性が低くなり好ましくない。特に好ましくは15～20の範囲である。ここで、全アセトンとは、個々の反応器に供給されるアセトンの合計量である。

フェノール／全アセトン（モル比）については、6～13の範囲が好ましい。6未満であると製品ビスフェノールAの色相が不安定になる場合があり、また、13を超えると反応速度が遅くなったり、フェノールの回収量が多くなり好ましくない。特に好ましくは8～12の範囲である。

各反応器におけるアセトンの供給量については、特に限定されないが、第一の反応器でアセトンの30～50%を供給し、第二以降の反応器に残りのアセトンを等分に分割して供給すればよい。3段の反応器を採用する場合のフローの一例を第1図に示す。

なお、各反応器における液時空間速度（LHSV）は0.2～30 Hr^{-1} の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～6 Hr^{-1} の範囲である。

次に、第1図により、本発明のビスフェノールAの製造方法の1態様を説明する。第一反応器1、第二反応器2、第三反応器3は、固定床反応器であり、それぞれの反応器には酸型イオン交換樹脂が充填されている。助触媒であるアルキルメルカプタンと、原料であるフェノールおよびアセトンを混合して得られた原料混合物4は第一反応器1に注入される。

第一反応器1からの流出液7は、アセトン5と混合された後、第二反応器2に注入される。同様に、第二反応器2からの流出液8は、アセトン6と混合された後、第三反応器3に注入される。第三反応器3からの流出液9は、次工程10に移送される。

ところで、フェノールとアセトンの反応混合物中には、ビスフェノールAの他に、未反応フェノール、未反応アセトン、副生水、アルキルメルカプタン、及びアルキルメルカプタン以外の有機硫黄化合物、着色物質等の副生物等が含まれている。このため、ビスフェノールA以外の物質を分離する必要がある。

上記の反応で得られた反応混合物は、減圧蒸留することにより、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタン等が除去される。蒸留塔を用いる場合には、未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタン等は塔頂より除去され、塔底からはビスフェノールA及びフェノール等を含む液状混合物が得られる。減圧蒸留は、圧力50～600 Torr、温度70～180℃の範囲で実施することができる。この条件下、蒸留塔を用いて未反応アセトン、副生水及びアルキルメルカプタンを除去する場合、未反応フェノールが共沸し、その一部は塔頂より系外へ除かれる。

反応混合物から上記のような物質が除去された液状混合物からは、更にフェノールが減圧蒸留により留去され、ビスフェノールAは濃縮される。この濃縮残液が次工程の晶析原料となる。

減圧蒸留によるビスフェノールAの濃縮条件については特に制限はないが、通常、温度100～170℃、圧力40～500 Torrの条件で行われる。温度が100℃より低いと高真空が必要となり、170℃より高いと次の晶析工程で余分な除熱が必要となる。また、濃縮残液中のビスフェノールAの濃度は好適には20～50重量%、特に好ましくは20～40重量%の範囲である。この濃度が20重量%未満であるとビスフェノールAの回収率が低くなる場合があり、50重量%を超えると晶析後のスラリーの移送が困難となる場合がある。

上記工程で得られた濃縮残液は、40～70℃まで冷却する。する

と、ビスフェノールAとフェノールとの付加物（以下、フェノールアダクトと略称する）が晶析し、スラリー状になる。冷却は、例えば、外部熱交換器や晶析機に加えられる水の蒸発による除熱によって行うことができる。

次に、スラリー状になった濃縮残液は、濾過、遠心分離等によりフェノールアダクト結晶と、反応副生物を含む晶析母液に分離される。この晶析母液は、直接又は一部反応器へリサイクルしたり、一部又は全部をアルカリ分解しフェノールとイソプロペニルフェノールとして回収することができる。また、晶析母液の一部又は全部を異性化して晶析原料にリサイクルすることもできる（特開平6-321834号公報参照）。

上記工程で得られたビスフェノールAとフェノールとの1：1アダクトの結晶は100～160℃で加熱すると溶融し、液状混合物になる。

この液状混合物から、減圧蒸留によってフェノールを除去することにより、ビスフェノールAを溶融状態で回収することができる。減圧蒸留の条件は、通常、圧力10～100 Torr，温度150～190℃の範囲である。更に、スチームストリッピングにより残存するフェノールを除去することもできる。

溶融状態で回収されたビスフェノールAは、スプレードライヤー等の造粒装置により液滴にされ、冷却固化されて製品となる。液滴は、噴霧、散布等により作られ、窒素や空気等によって冷却固化される。

実施例

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

〔実施例 1〕

スルホン酸型陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製、ダイヤイオン-104H）を90cc充填した内径20mm、高さ1,500mmの充填層式の反応器を3塔直列に設置した（第1図参照）。各反応器の温度を80℃に保ち、第一反応器入口よりフェノールを250cc/Hr、アセトンを10cc/Hr、エチルメルカプタンをアセトン/エチルメルカプタン（モル比）で6.7の量供給し、第二反応器入口よりアセトンを7cc/Hr供給し、第三反応器入口よりアセトンを7cc/Hr供給し、各反応器出口のフェノールの転化率を測定した。その結果は、第一反応器出口5.2%、第二反応器出口8.3%、第三反応器出口15.5%であった。各反応器出口よりサンプルを採取し、液体クロマトグラフィーを用いて組成分析を行い、フェノールの転化率を算出した。

〔比較例 1〕

スルホン酸型陽イオン交換樹脂（三菱化学（株）製、ダイヤイオン-104H）を90cc充填した内径20mm、高さ1,500mmの充填層式の反応器を3基直列に設置した（第1図参照）。各反応器の温度を80℃に保ち、第一反応器入口よりフェノールを250cc/Hr、アセトンを10cc/Hr、エチルメルカプタンをアセトン/エチルメルカプタン（モル比）で20.0の量供給し、第二反応器入口よりアセトンを7cc/Hr、エチルメルカプタンをアセトン/エチルメルカプタン（モル比）で20.0の量供給し、第三反応器入口よりアセトンを7cc/Hr、エチルメルカプタンをアセトン/エチルメルカプタン（モル比）で20.0の量供給し、各反応器出口のフェノールの転化率を測定した。その結果は、第一反応器出口4.2%、第二反応器出口7.2%、第三反応器出口14.7%であった。

各反応器出口におけるフェノール転化率を比較するといずれも実施例 1 のほうが比較例 1 より高い。即ち、同じ触媒を同じ量用いた場合であっても実施例 1 の方が高いフェノール転化率を得ることが可能であり、それだけ触媒を長い期間使用することができる。

産業上の利用可能性

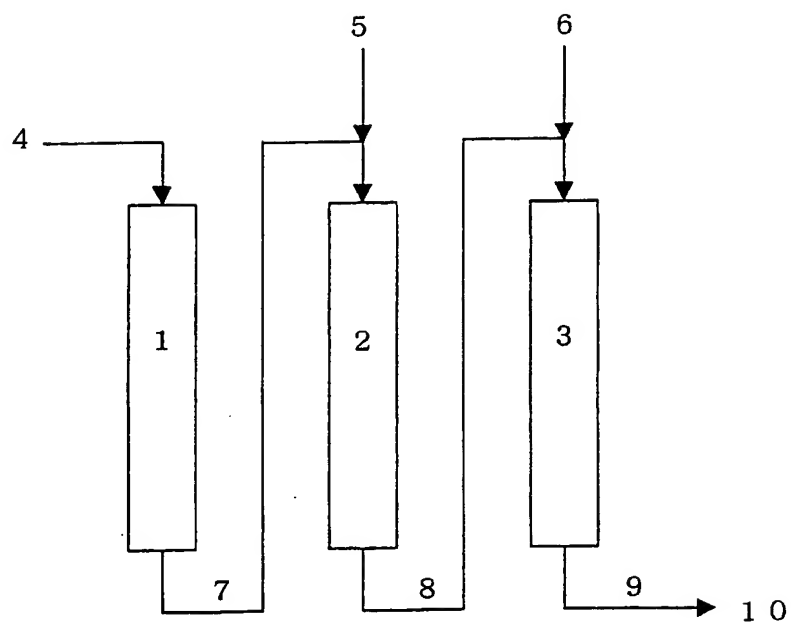
本発明によれば、触媒として使用する酸型イオン交換樹脂の寿命の延長が可能なビスフェノール A の製造方法を提供することができる。

このため、長期間の連続運転が可能となり、製造コストの低減のみならず、品質の安定したビスフェノール A を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 酸型イオン交換樹脂を触媒とし、アルキルメルカプタンを助触媒とし、フェノールとアセトンとを反応させてビスフェノールAを製造する方法において、直列の3段以上の反応器を用い、フェノールの全量、アルキルメルカプタンの全量、及びアセトンの一部を第一の反応器に供給し、残りのアセトンを分割して第二以降の全ての反応器に供給するビスフェノールAの製造方法。
2. 全アセトン／アルキルメルカプタン（モル比）が10～25である請求の範囲第1項記載のビスフェノールAの製造方法。
3. フェノール／全アセトン（モル比）が6～13であるの請求の範囲第1項又は第2項に記載のビスフェノールAの製造方法。
4. 酸型イオン交換樹脂がスルホン酸型陽イオン交換樹脂である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。
5. アルキルメルカプタンがエチルメルカプタンである請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のビスフェノールAの製造方法。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C07C37/20, C07C39/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C37/20, C07C39/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-31002, A (Bayer Aktiengesellschaft), 04 February, 1997 (04.02.97), page 2, Column 1 to page 3, Column 3; page 6, Fig. 1 & EP, 754666, A2 & DE, 19526088, A1 & ES, 2138275, T3	1-5
Y	JP, 6-92889, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 05 April, 1994 (05.04.94), page 3, Column 4, line 40 to page 4, Column 5, line 8 (Family: none)	1-5
Y	US, 4308405, A (Shell Int. Res. Mij. Bv.), 29 December, 1981 (29.12.81), Columns 1 to 3 & DE, 2830175, A1 & NL, 7807404, A & JP, 54-19952, A & FR, 2397384, A1 & GB, 1578952, A	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01-August, 2000 (01-08-00)

Date of mailing of the international search report
01-August, 2000 (01-08-00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C37/20, C07C39/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C37/20, C07C39/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-31002, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) 第2 頁第1欄-第3頁第3欄, 第6頁図1 & EP, 754666, A2 & DE, 19526088, A1 & ES, 2 138275, T3	1-5
Y	JP, 6-92889, A (出光石油化学株式会社), 5. 4月. 1994 (05. 04. 94) 第3頁第4欄第40行- 第4頁第5欄第8行 (ファミリーなし)	1-5
Y	US, 4308405, A (Shell Int. Res. Mij. Bv.), 29. 12月. 1981 (29. 12. 8 1) 第1欄-第3欄 & DE, 2830175, A1 & NL, 7807404, A & JP, 54-19952, A & FR, 2397384, A1 & GB, 1578952, A	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 08. 00

国際調査報告の発送日

01. 08. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

星野 紹英

印

4H

9837

電話番号 03-3581-1101 内線 3443